(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월06일
(11) 등록번호 10-1305454
(24) 등록일자 2013년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/04 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0021208
(22) 출원일자 2012년02월29일
심사청구일자 2012년02월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050028624 A
JP2001224958 A
KR1020110127851 A
KR1020120112922 A

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 문화원로46번길 4, 401호
유혜련
경기도 용인시 기흥구 중부대로 820 인정프린스아파트 102동 306호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동희

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **질소, 산소, 불소가 동시에 도입된 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제 및 그 제조방법**

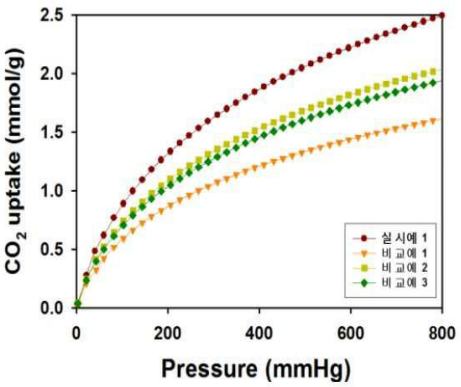
(57) 요 약

질소, 산소, 불소가 동시에 도입된 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제 및 그 제조방법이 개시된다.

본 발명에 의한 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법은, (1) 질소와 산소를 포함하는 화합물을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 제1단계; (2) 반응기에 상기 제1단계에서 얻어진 용액과 탄소재료를 투입하는 제2단계; 및 (3) 상기 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 버블(bubble) 주입식으로 주입시켜 탄소재료에 질소, 산소 및 불소를 동시에 도입하는 제3단계를 포함하여 이루어진다.

본 발명에 의할 경우, 탄소재료에 질소, 산소 및 불소가 도입됨으로 인해 이산화탄소와 탄소흡착제 간의 이온성 인력이 향상되어 이산화탄소 흡착능이 향상된다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

조세호

대전광역시 유성구 문화원로 106 유성캠퍼스타워 611호

배병철

대전광역시 유성구 가정로 65 두레아파트 102동 1202호

정민정

대전광역시 유성구 유성대로821번길 24-10 마당빌라 305호

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 질소와 산소를 포함하는 화합물을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 제1단계;

(2) 반응기에 상기 제1단계에서 얻어진 용액과 탄소재료를 투입하는 제2단계; 및

(3) 상기 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 버블(bubble) 주입식으로 주입시켜 탄소재료에 질소, 산소 및 불소를 동시에 도입하는 제3단계를 포함하여 이루어지는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 질소와 산소를 포함하는 화합물은 질산(HNO_3), 질산나트륨($NaNO_3$), 질산칼륨(KNO_3), 질산암모늄(NH_4NO_3), 질산칼슘($Ca(NO_3)_2$), 질산바륨($Ba(NO_3)_2$) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어지는 용액의 농도는 0.5 내지 5M인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 반응기에 투입되는 용액과 탄소재료의 비율은 상기 용액 100 중량부를 기준으로 탄소재료 5 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 버블 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 불소(F_2), 삼화불화질소(NF_3), 사불화탄소(CF_4), 삼불화탄소(CHF_3), 팔불화삼탄소(C_3F_8), 팔불화사탄소(C_4F_8) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 버블 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 반응기 내의 용액과 탄소재료의 부피 100을 기준으로 분당 1 내지 100의 부피로 주입되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서

상기 제3단계는 40 내지 100℃의 온도조건에서 0.2 내지 2시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중에서 선택된 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 탄소재료에 질소, 산소 및 불소를 기상-액상 동시반응으로 도입하여 탄소재료의 이산화탄소 흡착능을 향상시킨 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화탄소로 인한 지구온난화 문제의 해결, 신재생에너지-특히 바이오매스(Bio-Mass)-의 효율적인 이용 등의 관점에서 현재 이산화탄소를 포집하는 다양한 방법이 연구되고 있다.

[0003] 현재까지 알려진 이산화탄소의 포집기술을 살펴보면, 아민계 흡수제를 이용한 이산화탄소 흡수법과 활성탄, 제올라이트, 알칼리금속 또는 알칼리금속 산화물과 같은 고형 흡착제를 이용하여 이산화탄소를 회수하는 방법, 그리고 이산화탄소 분리막을 사용하여 이산화탄소를 분리하는 방법 등이 있다.

[0004] 아민계 흡수제를 이용한 이산화탄소 흡수법은 분리과정에서 많은 양의 에너지가 필요하며, 사용된 아민의 정제과정이 필수적으로 요구된다. 따라서 공정이 매우 복잡하여지고, 설비비가 알려진 이산화탄소의 분리방법 중에 가장 높다는 문제점이 있다.

[0005] 고형 흡착제를 사용하는 방법의 경우 이산화탄소와 고형 흡착제의 분리공정에서 고농도의 이산화탄소를 직접 얻을 수 있다는 장점이 있으나, 고형 흡착제의 마모에 의한 손실이 큰 단점을 지니고 있다.

[0006] 이산화탄소 분리막의 경우 현재 제조 및 판매되고 있는 분리막의 가격이 매우 높으며, 연소가스의 정제를 위한 전처리장치가 필요하고, 분리막의 오염에 의한 교체 비용이 매우 크다.

[0007] 최근에는 열적, 화학적 안정성이 우수한 탄소흡착제에 관한 연구가 많이 진행되고 있으나, 현재까지 알려진 탄소흡착제의 이산화탄소 흡착량은 상용화 기준에서 아직 부족한 상태이다. 또한 탄소재료의 이산화탄소 흡착량을 증가시키기 위하여 행하여지고 있는 현재의 방법은 여전히 전통적인 방법인 기공특성과 단순 표면처리법에 주로 국한되며, 그 방법 또한 매우 복잡하고 비용이 많이 든다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 마이크로와 메조 기공을 갖는 탄소재료의 고유특성을 유지하면서 탄소흡착제 표면에 질소, 산소 및 불소를 기상 및 액상의 동시반응으로 도입하여 이산화탄소 흡착능을 향상시킨 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법은,

[0010] (1) 질소와 산소를 포함하는 화합물을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 제1단계;

[0011] (2) 반응기에 상기 제1단계에서 얻어진 용액과 탄소재료를 투입하는 제2단계; 및

[0012] (3) 상기 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 버블(bubble) 주입식으로 주입시켜 탄소재료에 질소, 산소 및 불소를 동시에 도입하는 제3단계를 포함하여 이루어진다.

[0013] 상기 제1단계의 질소와 산소를 포함하는 화합물은 질산(HNO_3), 질산나트륨($NaNO_3$), 질산칼륨(KNO_3), 질산암모늄(NH_4NO_3), 질산칼슘($Ca(NO_3)_2$), 질산바륨($Ba(NO_3)_2$) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0014] 상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어지는 용액의 농도는 0.5 내지 5M인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 제2단계에서 반응기에 투입되는 용액과 탄소재료의 비율은 상기 용액 100 중량부를 기준으로 탄소재료 5 내지 30 중량부인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 제3단계에서 버블 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 불소(F_2), 삼화불화질소(NF_3), 사불화탄소(CF_4), 삼불화탄소(CHF_3), 팔불화삼탄소(C_3F_8), 팔불화사탄소(C_4F_8) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0017] 상기 제3단계에서 버블 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 반응기 내의 용액과 탄소재료의 부피 100을 기준으로 분당 1 내지 100의 부피로 주입되는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 제3단계는 40 내지 100℃의 온도조건에서 0.2 내지 2시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0019] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 상술한 바와 같은 본 발명에 의할 경우, 탄소재료에 질소, 산소 및 불소가 도입됨으로 인해 이산화탄소와 탄소흡착제 간의 이온성 인력이 향상되어 이산화탄소 흡착능이 향상된다.

[0021] 또한 본 발명은 복잡한 공정과 많은 비용이 소요되었던 종래와 달리 기상-액상의 동시반응을 이용하여 탄소재료에 질소, 산소 및 불소를 도입하는 것에 의해 탄소흡착제의 이산화탄소 흡착능을 향상시킬 수 있어 경제성 및 효율 측면에서 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 탄소흡착제의 XPS 분석 결과이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 탄소흡착제의 이산화탄소 흡착량을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0024] 먼저 본 발명은 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조방법은,

[0025] (1) 질소와 산소를 포함하는 화합물을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 제1단계;

[0026] (2) 반응기에 상기 제1단계에서 얻어진 용액과 탄소재료를 투입하는 제2단계; 및

[0027] (3) 상기 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 버블(bubble) 주입식으로 주입시켜 탄소

재료에 질소, 산소 및 불소를 동시에 도입하는 제3단계를 포함하여 이루어진다.

[0028] 상기 질소와 산소를 포함하는 화합물은 질소와 산소를 포함하고 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 예를 들어, 질산(HNO_3), 질산나트륨($NaNO_3$), 질산칼륨(KNO_3), 질산암모늄(NH_4NO_3), 질산칼슘($Ca(NO_3)_2$), 질산바륨($Ba(NO_3)_2$) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 상기 용매는 질소와 불소를 포함하는 화합물을 용해시킬 수 있는 것이라면, 어느 것을 사용하여도 무방하며, 이의 예를 들어보면, 디메틸포름아미드, 클로로포름, N-메틸피롤리돈테트라하이로퓨란 등의 유기용매, 산/염기 용매, 증류수 및 이들의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0030] 상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어지는 용액의 농도는 0.5 내지 5M인 것이 바람직한데, 상기 용액의 농도가 하한치 미만일 경우에는 반응속도가 느려져 탄소재료에 질소와 산소가 충분히 도입되지 못할 우려가 있고, 용액의 농도가 상한치를 초과하는 경우에는 반응이 격렬하게 일어나 탄소재료가 과도하게 개질이 될 우려와 더불어 탄소재료의 기공구조가 무너져 제조되는 탄소흡착제의 이산화탄소 흡착능이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0031] 상기 제2단계에서 반응기에 투입되는 탄소재료는 탄소흡착제로 사용이 가능하다고 알려진 어떠한 것을 사용하여도 무방하다. 또한 구형상, 섬유상, 분말상, 펠렛형상 등 어떠한 형태의 것을 사용하여도 무방하다.

[0032] 또한 본 발명은 상기 제2단계 이전에 상기 제2단계를 통하여 반응기에 투입되는 탄소재료의 고유수분을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 고유수분의 제거는 예를 들어 100 내지 200℃의 온도에서 1 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.

[0033] 상기 제2단계에서 반응기에 투입되는 용액과 탄소재료의 비율은 상기 용액 100 중량부를 기준으로 탄소재료 5 내지 30 중량부인 것이 바람직한데, 탄소재료의 혼합비가 상기 하한치 미만일 경우에는 탄소재료가 하한치인 경우와 별반 차이가 없어, 용액 및 에너지의 낭비를 초래할 뿐이며, 탄소재료의 혼합비가 상한치를 초과할 경우에는 반응과정에서 탄소재료가 용액과 충분히 접촉하지 못할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0034] 상기 제2단계에서 용액과 탄소재료가 투입되는 상기 반응기는 기체-액체 반응이 가능한 반응기 예를 들어 버블(bubble) 반응기가 이용된다. 버블(bubble) 반응기란 반응기 내부에 액체를 수용하고, 반응기 내의 액체와 접촉시 버블(bubble)이 형성되도록 주입구를 통하여 기체를 주입하는 것으로서 이러한 반응기 자체는 공지의 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다.

[0035] 상기 제3단계에서 버블 주입식으로 반응기에 주입되는 가스는 불소가스 단독 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스가 이용될 수 있다. 상기 불소가스는 불소(F_2), 삼화불화질소(NF_3), 사불화탄소(CF_4), 삼불화탄소(CHF_3), 팔불화삼탄소(C_3F_8), 팔불화사탄소(C_4F_8) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 제3단계에서 버블 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 반응기 내의 용액과 탄소재료의 부피 100을 기준으로 분당 1 내지 100의 부피로 주입되는 것이 바람직하다. 불소가스가 상기 하한치 미만으로 주입되면 반응효율이 떨어질 우려, 즉 탄소재료에 질소, 산소 및 불소가 충분히 도입되지 못할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 불소가스가 상기 상한치를 초과하여 주입되는 경우에는 과도한 불소가스의 주입으로 반응이 격렬하게 일어나 탄소재료가 과도하게 개질이 될 우려와 더불어 탄소재료의 기공구조가 무너져 제조되는 탄소흡착제의 이산화탄소 흡착능이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다. 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하는 경우에도 주입되는 불소가스의 비율은 상기와 같은 것이 바람직하다.

[0037] 또한 상기 제3단계는 40 내지 100℃의 온도조건에서 0.2 내지 2시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 반응온도와 반응시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 목적하는 만큼의 질소, 산소 및 불소가 도입되지 못할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 반응시간이 상한치를 초과하는 경우에는 상한치의 경우와 별반 차이가 없어 실익이 없고, 반응온도가 상한치를 초과하는 경우에는 증발되는 수분과 함께 질소, 산소 및 불소가 빠르게 용액에서 이탈하여 탄소재료에 질소, 산소 및 불소가 충분히 도입되지 못할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0038] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제를 제공한다.

[0039] 이하 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0040] 실시예 : 질소, 산소 및 불소가 동시에 도입된 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 제조

[0041] 탄소재료로 활성탄소(CMS FB610, Carbo Tech AC GmbH, Germany),질소와 산소를 포함하는 화합물로 질산(HNO_3), 용매로 증류수를 선정하였다.

[0042] 먼저 증류수를 용매로 하여 1M의 질산 용액을 제조하였다.

[0043] 다음으로 가스의 주입이 가능한 버블식 반응기 내부로 상기 용액 1000㎖와 150g의 활성탄소를 넣고 불소(F_2)를 100cc/min의 속도로 버블이 발생하게끔 공급하였다. 반응온도는 50℃를 유지하였으며, 반응은 30분 동안 수행하였다.

[0044] 최종적으로 반응이 완료된 활성탄소를 분리하여 질소, 산소 및 불소가 동시에 도입된 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제를 제조하 였다.

[0045] 비교예

[0046] 상기 실시예와의 비교를 위하여 비교예를 선정하였다.

[0047] 아무 처리도 하지 않은 활성탄소(CMS FB610, Carbo Tech AC GmbH, Germany) 자체를 비교예 1로 하였고, 불소가스와의 반응을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 통하여 제조한 탄소흡착제를 비교예 2로, 질산 용액 대신 증류수를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 통하여 제조한 탄소흡착제를 비교예 3으로 선정하였다.

[0048] 조성

[0049] 상기 실시예 및 비교예 1, 2, 3 의 과정을 통하여 제조된 탄소흡착제의 화학조성 및 결합구조를 확인하기 위하여 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo electron corporation, England)를 이용하여 분석하였고, 이의 결과를 표 1과 도 1에 나타내었다.

표 1

[0050]

구 분	Elemental content (atomic percent)			
	C	O	N	F
실 시 예	70.4	7.1	10.3	12.2
비교예 1	95.4	4.6	-	-
비교예 2	88.9	5.1	6.0	-
비교예 3	86.5	3.7	-	9.8

[0051] 상기 표 1 및 도 1의 결과에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의한 탄소흡착제의 경우 탄소재료에 질소, 산소 및 불소가 도입된 것을 확인할 수 있었다. 반면 아무런 처리를 하지 않은 비교예 1의 경우에는 질소와 불소의 피크가 나타나지 않았으며, 비교예 2의 경우에는 불소가 비교예 3의 경우에는 질소의 피크가 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

[0052] 이산화탄소 흡착량 평가

[0053] 상기 실시예 및 비교예 1, 2, 3 의 과정을 통하여 제조된 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제의 이산화탄소 흡착능을 평가하기 위해서 비표면적 측정기(ASAP2020, Micromeritics)를 이용하여 상온(25℃)에서 이산화탄소 흡착능 평가를 실시하였고, 그 결과를 도 2와 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구 분	CO_2흡착량(mmol/g, at 800mmHg)
실 시 예	2.49
비교예 1	1.61
비교예 2	2.04
비교예 3	1.94

[0054]

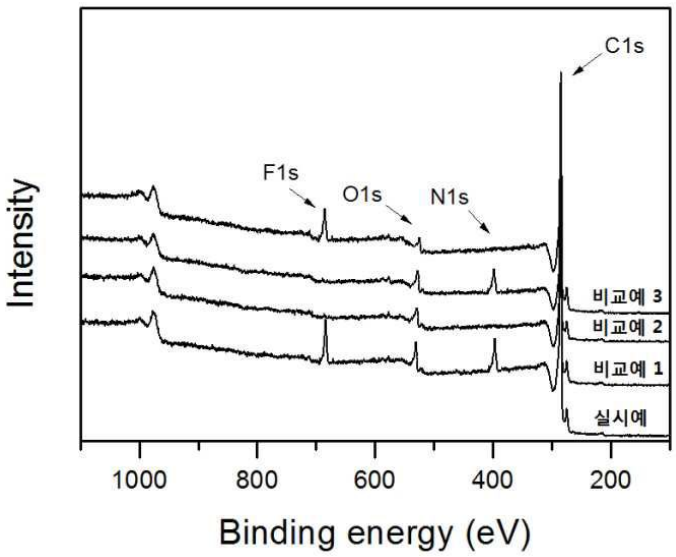
[0055] 상기 표 2 및 도 2의 결과로부터 알 수 있듯이 이산화탄소 흡착능은 실시예 비교예 2, 비교예 3, 비교예 1의 순서로 우수함을 알 수 있었다.

[0056] 즉, 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 이산화탄소 흡착용 탄소흡착제는 충분한 질소, 산소와 불소가 도입됨으로 인하여 이산화탄소와 탄소흡착제 간의 이온성 인력이 향상되어 이산화탄소 흡착능이 향상되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 질소와 불소가 도입되지 않은 비교예 1에 비하여 질소와 불소가 일부 도입된 비교예 2 및 비교예 3의 이산화탄소 흡착능이 향상된 것으로부터도 확인할 수 있었다.

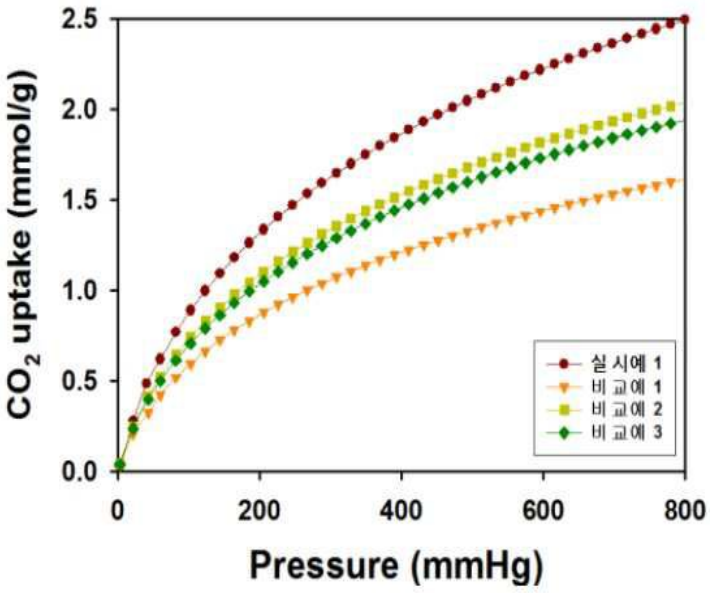
[0057] 본 발명은 상기한 실시예를 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

도면

도면1



도면2


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
CO_2 uptake (mmol/g)
0
200
400
600
800
Pressure (mmHg)
실시예 1
비교예 1
비교예 2
비교예 3